



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **05025452 A**(43) Date of publication of application: **02.02.93**

(51) Int. Cl.

C09J163/00
C08G 59/40
C08G 59/40
C09J135/00
C09J179/08
C09J183/10
// C08G 73/10

(21) Application number: **03273019**(22) Date of filing: **23.07.91**(30) Priority: **30.11.90 JP 02330102**(71) Applicant: **UBE IND LTD**

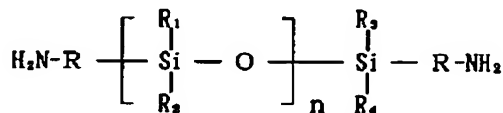
(72) Inventor: **INOUE HIROSHI**
TAKABAYASHI SEIICHIRO
MURAMATSU TADAO
FUNAKOSHI TSUTOMU
HIRANO TETSU HARU

(54) **HEAT-RESISTANT ADHESIVE**

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a heat-resistant adhesive which can bond satisfactorily a heat-resistant film to a metal foil by mixing a specified polyimidosiloxane with a bismaleimide resin, an epoxy compound and an epoxy curing agent.

CONSTITUTION: This adhesive comprises 100 pts.wt. soluble polyimidosiloxane obtained from an aromatic tetracarboxylic acid component based on a biphenyltetracarboxylic acid and a diamine component comprising 10-80mol% diaminopoly-siloxane of the formula (wherein R is a bivalent hydrocarbon residue; R₁, R₂, R₃ and R₄ are each a lower alkyl group or a phenyl group; and (n) is an integer of 3-60) and 20-90 mol% aromatic diamine, 5-500 pts.wt. bismaleimide resin, 55-250 pts.wt. epoxy compound, and an epoxy curing agent.



COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-25452

(43)公開日 平成5年(1993)2月2日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 J 163/00	J F P	8416-4 J		
C 0 8 G 59/40	N K A	8416-4 J		
	N K G	8416-4 J		
C 0 9 J 135/00	J D A	7242-4 J		
179/08	J G E	8830-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 1(全 13 頁) 最終頁に続く

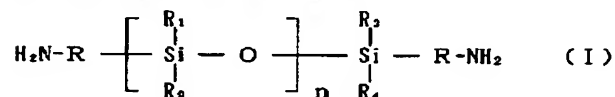
(21)出願番号	特願平3-273019	(71)出願人	000000206 宇部興産株式会社 山口県宇部市西本町 1 丁目12番32号
(22)出願日	平成 3 年(1991) 7 月23日	(72)発明者	井上 浩 大阪府枚方市中宮北町 3 番10号 宇部興産 株式会社枚方研究所内
(31)優先権主張番号	特願平2-330102	(72)発明者	高林 誠一郎 大阪府枚方市中宮北町 3 番10号 宇部興産 株式会社枚方研究所内
(32)優先日	平 2 (1990)11月30日	(72)発明者	村松 忠雄 大阪府枚方市中宮北町 3 番10号 宇部興産 株式会社枚方研究所内
(33)優先権主張国	日本(JP)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 耐熱性の接着剤

(57)【要約】 (修正有)

【構成】(a)式(I)に示すジアミノポリシロキサン20～80モル%及び芳香族ジアミン20～80モル%とビフェニルテトラカルボン酸から得られた特定のポリイミドシロキサン100重量部、(b)ビスマレイミド樹脂5～500重量部、(c)エポキシ基を有するエポキシ化合物50～500重量部及び(d)エポキシ硬化剤を含有する耐熱性樹脂接着剤。



(式中のRは、2価の炭化水素残基、R₁、R₂、R₃及びR₄は低級アルキル基又はフェニル基、nは3～60の整数を示す。)

【効果】各種金属箔と、耐熱性フィルム、無機質シートなどの耐熱性支持材料との張り合わせを行うことができると共に、この積層体は、接着剤層が充分な接着力、優れた柔軟性と耐熱性を示すので、例えばフレキシブル配線基板、TAB用銅張基板など柔軟な材料の製造におい

てハンダ処理などの各種の高温処理工程を安心して行うことができ、不良率を低下できる。

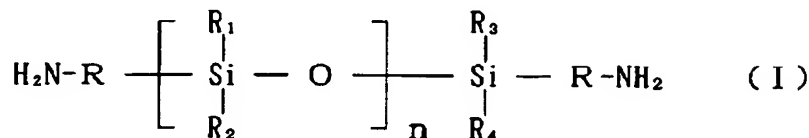
【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) ビフェニルテトラカルボン酸類を主成分とする芳香族テトラカルボン酸成分と、一般式

(いずれも同じである)

* (I)

【化1】



(ただし、式中のRは、2価の炭化水素残基を示し、R₁、R₂、R₃及びR₄は低級アルキル基又はフェニル基を示し、nは3～60の整数を示す。)で示されるジアミノポリシロキサン10～80モル%及び芳香族ジアミン20～90モル%からなるジアミン成分とから得られた可溶性のポリイミドシロキサン100重量部、

(b) ビスマレイミド樹脂5～500重量部、

(c) エポキシ基を有するエポキシ化合物55～250重量部、および、

(d) エポキシ硬化剤が、樹脂成分として含有されていることを特徴とする耐熱性の接着剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、(a)可溶性のポリイミドシロキサン、(b)マレイミド樹脂、(c)エポキシ基を有するエポキシ化合物および(d)エポキシ硬化剤が、樹脂成分として特定の組成比で含有されている耐熱性の接着剤に係わるものである。

【0002】この発明の耐熱性の接着剤は、銅箔などの各種金属箔と、耐熱性支持材料(例えば、耐熱性フィルム、無機シートなど)との張り合わせを比較的低温で行うことができると共に、前記の耐熱性の接着剤で張り合わされた積層体は、接着剤層が充分な接着力を示し、しかも、優れた耐熱性を示すので、例えば、フレキシブル配線基板、TAB(Tape Automated Bonding)用銅張基板などの製造に使用すれば、その耐熱性接着剤を使用して得られた各基板が、その後のハンダ処理などの各種の高温処理工程を安心して行うことができ、最終製品の品質を高めたり、不良率を低下させたりできる。

【0003】

【従来技術の説明】従来、フレキシブル配線基板は、エポキシ樹脂やウレタン樹脂などの接着剤を用いて、芳香族ポリイミドフィルムと銅箔とを張り合わせることによって製造されていることが多かった。

【0004】しかし、公知の接着剤を使用して製造されたフレキシブル配線基板は、その後のハンダ工程で高温に曝されると、接着剤層において、ふくれや剥がれを生じるという問題があり、接着剤の耐熱性の向上が望まれていた。

【0005】耐熱性接着剤として、イミド樹脂系接着剤が提案されており、例えば、N'N'-(4,4'-ジフェニルメタン)ビスマレイミドと、4,4'-ジアミノジフェニルメタンからなる予備縮合物が知られている。しかし、この予備縮合物自体は、脆いために、フレキシブル回路用基板用の接着剤としては適していない。

【0006】前記の欠点を改良する方法として、ベンゾフェノンテトラカルボン酸と芳香族ジアミンとから得られる芳香族ポリイミドとポリビスマレイミドとを混合した樹脂組成物から接着性フィルム(ドライフィルム)を形成し、その接着性フィルムをポリイミドフィルムなどの耐熱性フィルムと銅箔との間に挟み込んで熱圧着する方法が提案されている。(特開昭62-232475号公報および特開昭62-235382号公報を参照)

【0007】しかし、前記の接着性フィルムはその軟化点が180℃以上であり、ポリイミドフィルムと銅箔との接着を、約260～280℃程度の高い温度下で、しかも、約30～60kg/cm²程度の高い圧力下で行う必要があり、このような接着条件では、有機樹脂製の圧着ロールを使用して連続的にポリイミドフィルムと銅箔とをラミネートすることが極めて困難であり、実用性という点で問題であった。

【0008】なお、配線板等の電子部品のコーティング用組成物として、芳香族ポリイミド等にエポキシ樹脂を配合した樹脂溶液(ワニス)が、前記樹脂硬化物からなる耐熱性コーティング層と配線板等との接着性を改良するために、種々提案されている。

【0009】しかし、公知の組成物は、前述のような銅張基板の製造における『銅箔と芳香族ポリイミドフィルムとを接着するための接着剤』としては、張り合わせ又は硬化の温度が高くなったり、芳香族ポリイミドとエポキシ樹脂との相溶性又は芳香族ポリイミドと溶媒との相溶性が低かったり、あるいは、接着・硬化した後の接着剤層が柔軟でなかったりという問題があり、実際に接着剤として使用できるものではなかった。

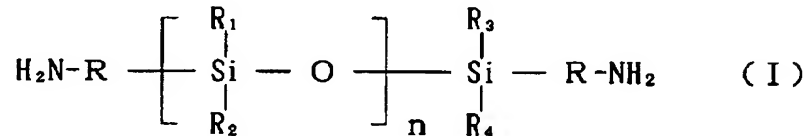
【0010】

【本発明の解決しようとする問題点】この発明の目的は、前述の公知の接着剤における問題点が解消されていて、接着剤溶液の塗布、乾燥、銅箔のラミネート、及び接着剤層の硬化からなる工程を経て、耐熱性フィルムと

各種金属箔とを好適に張り合わせることができる【高温での高い接着性を示す耐熱性接着剤】を提供することを目的とするものである。

【0011】

【問題点を解決するための手段】この発明は、(a)ビ*
(いずれも同じである)



【0013】(ただし、式中のRは、2価の炭化水素残基を示し、R₁、R₂、R₃及びR₄は、低級アルキル基又はフェニル基を示し、nは3~60、好ましくは5~50の整数を示す。)で示されるジアミノポリシロキサン10~80モル%、及び、芳香族ジアミン20~90モル%からなるジアミン成分とから得られた可溶性のポリイミドシロキサン100重量部、(b)ビスマレイミド樹脂5~500重量部(好ましくは8~350重量部)、(c)エポキシ基を有するエポキシ化合物(エポキシ樹脂)55~250重量部(好ましくは60~200重量部)、および、(d)エポキシ硬化剤(好ましくはエポキシ樹脂100重量部に対して0.01~6.0重量部)が、樹脂成分として含有されていることを特徴とする耐熱性の接着剤に関する。

【0014】この発明において使用されるポリイミドシロキサンは、3, 3', 4, 4'-又は2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸類(好ましくは2, 3, 3', 4, -ビフェニルテトラカルボン酸又はその酸二無水物、或いは、その酸エステル化物)を主成分とする(60モル%以上、特に80~100モル%含有する)芳香族テトラカルボン酸成分と、①前記一般式Iで示されるジアミノポリシロキサン10~80モル%(特に15~70モル%、更に好ましくは20~60モル%)、及び、②芳香族ジアミン20~90モル%(特に30~85モル%、更に好ましくは40~80モル%)からなるジアミン成分とを、重合及びイミド化することにより得られた高分子量のポリイミドシロキサンが好ましい。

【0015】前記のポリイミドシロキサンは、対数粘度(測定濃度; 0.5g/100ml溶媒、溶媒; N-メチル-2-ピロリドン、測定温度; 30℃)が、0.05~7、特に0.07~4、さらに好ましくは0.1~3程度である重合体であり、さらに、有機極性溶媒のいずれかに(特にアミド系溶媒)少なくとも3重量%、特に5~40重量%程度の濃度で均一に溶解させることができることが好ましい。

【0016】前記のポリイミドシロキサンは、赤外線吸収スペクトル分析法で測定したイミド化率が90%以

*フェニルテトラカルボン酸類を主成分とする芳香族テトラカルボン酸成分と、一般式(I)

【0012】

【化2】

上、特に95%以上であるか、赤外線吸収スペクトル分析においてポリマーのアミド-酸結合に係わる吸収ピークが実質的に見出されず、イミド環結合に係わる吸収ピークのみが見られるような高いイミド化率であることが好ましい。

【0017】さらに、前記のポリイミドシロキサンは、フィルムに成形した場合に、その弾性率が250kg/mm²以下、特に0.5~200kg/mm²であって、熱分解開始温度が250℃以上、特に300℃以上であり、そして、二次転位温度が-10℃以上、特に30~250℃程度、あるいは軟化温度が-10℃以上、特に5℃以上、さらに好ましくは5~250℃程度であることが好ましい。

【0018】ポリイミドシロキサンの製法としては、例えば、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸類を約60モル%以上含有する芳香族テトラカルボン酸成分と、①前記一般式Iで示されるジアミノポリシロキサン20~80モル%及び②芳香族ジアミン20~80モル%からなるジアミン成分とを使用して、フェノール系溶媒、アミド系溶媒、硫黄原子を有する化合物の溶媒、グリコール系溶媒、アルキル尿素系溶媒などの有機極性溶媒中で、高温下(特に好ましくは140℃以上の温度下)に、両モノマー成分を重合及びイミド化するという製法を挙げることができる。

【0019】前記のビフェニルテトラカルボン酸類は、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン二無水物(a-BPDA)が、ジアミン成分との重合によって得られたポリイミドシロキサンの有機極性溶媒に対する溶解性及びエポキシ化合物との相溶性の点で最適である。

【0020】また、前記のポリイミドシロキサンの製法としては、前記の芳香族テトラカルボン酸成分とジアミン成分とを有機極性溶媒中で0~80℃の低温下に重合して、対数粘度が0.05以上であるポリアミック酸を製造し、そのポリアミック酸を何らかの公知の方法でイミド化して可溶性のポリイミドシロキサンを製造する方法であってもよい。

【0021】さらに、前記のポリイミドシロキサンの製

5

法においては、前述の芳香族テトラカルボン酸成分の過剰量とジアミノシロキサンのみからなるジアミン成分とを重合して得られたイミドシロキサンオリゴマー（X成分：平均重合度が1～10程度であり、末端に酸又は酸無水基を有する。）、および、前記の芳香族テトラカルボン酸成分と芳香族ジアミンのみからなるジアミン成分の過剰量とを重合して得られたイミドオリゴマー（Y成分：重合度が1～10程度であり、末端にアミノ基を有する。）を準備して、次いで前記X成分及びY成分を両者の全酸成分と全ジアミン成分との比が略等モル付近となるように混合し反応させて、ブロックタイプのポリイミドシロキサンを製造する方法も好適に挙げることができる。

【0022】この発明の耐熱性の接着剤において、ポリイミドシロキサンが、ビフェニルテトラカルボン酸類以外の他のテトラカルボン酸類を主成分として製造されたものであると、そのポリイミドシロキサンが有機極性溶媒に対して難溶性となったり、エポキシ樹脂との相溶性が悪化したりするので適当ではない。

【0023】前記ポリイミドシロキサンの製造に使用される芳香族テトラカルボン酸成分としてa-BPDAなどと共に使用することができるテトラカルボン酸化合物としては、例えば、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノントテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メタン、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン、ピロメリット酸、または、それらの酸二無水物、エステル化物などを好適に挙げることができる。

【0024】前記のポリイミドシロキサンの製造に使用される前記一般式Iで示されるポリシロキサンとしては、一般式I中のRが炭素数2～6個、特に3～5個の「複数のメチレン基」またはフェニレン基からなる2個の炭化水素残基であり、R₁～R₄がメチル基、エチル基、プロピル基等の炭素数1～5個の低級アルキル基またはフェニル基であることが好ましく、さらに、nが特に5～20、さらに好ましくは5～15程度であることが好ましい。

【0025】前記のポリイミドシロキサンの製造に使用される芳香族ジアミンとしては、例えば、(a) ビフェニル系ジアミン化合物、ジフェニルエーテル系ジアミン化合物、ベンゾフェノン系ジアミン化合物、ジフェニルスルホン系ジアミン化合物、ジフェニルメタン系ジアミン化合物、2, 2-ビス(フェニル)プロパンなどのジフェニルアルカン系ジアミン化合物、2, 2-ビス(フェニル)ヘキサフルオロプロパン系ジアミン系化合物、ジフェニレンスルホン系ジアミン化合物、

【0026】(b) ジ(フェノキシ)ベンゼン系ジアミン化合物、ジ(フェニル)ベンゼン系ジアミン化合物、(c) ジ(フェノキシフェニル)ヘキサフルオロ

6

プロパン系ジアミン系化合物、ビス(フェノキシフェニル)プロパン系ジアミン系化合物、ビス(フェノキシフェニル)スルホン系ジアミン化合物などの「芳香族環(ベンゼン環など)を2個以上、特に2～5個有する芳香族ジアミン化合物」を主として含有する芳香族ジアミンを挙げることができ、それらを単独、あるいは、混合物として使用することができる。

【0027】前記の芳香族ジアミンとしては、特に、1, 4-ジアミノジフェニルエーテル、1, 3-ジアミノジフェニルエーテルなどのジフェニルエーテル系ジアミン化合物、1, 3-ジ(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼンなどのジ(フェノキシ)ベンゼン系ジアミン化合物、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン等のビス(フェノキシフェニル)プロパン系ジアミン系化合物、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホンなどのジ(フェノキシフェニル)スルホン系ジアミン化合物などの「芳香族環を2～4個有する芳香族ジアミン化合物」を主として(90モル%以上)含有する芳香族ジアミンを好適に挙げることができる。

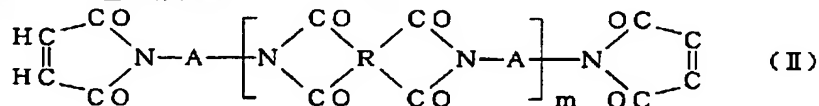
【0028】前記ポリイミドシロキサンの製造で使用される有機極性溶媒としては、例えば、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジエチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドンなどのアミド系溶媒、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド、ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、ヘキサメチルスルホルアミドなどの硫黄原子を含有する溶媒、クレゾール、フェノール、キシレノールなどのフェノール系溶媒、アセトン、メタノール、エタノール、エチレングリコール、ジオキサン、テトラヒドロフランなどの酸素原子を分子内に有する溶媒、ピリジン、テトラメチル尿素などのその他の溶媒を挙げることができ、さらに、必要であれば、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系の溶媒、ソルベントナフサ、ベンズニトリルのような他の種類の有機溶媒を併用することも可能である。

【0029】この発明の耐熱性の接着剤において使用されるビスマレイミド樹脂は、マレイン酸無水物とジアミン化合物とを縮合させて得られた、マレイン酸に基づく不飽和(二重結合)基を両末端に有するものであればよく、例えば、ジアミノベンゼン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルビフェニル、1, 4-ジアミノジフェニルエーテル、1, 4-ジアミノジフェニルメタン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、1, 4-ジアミノジフェニルスルホン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、ビス[4-(3-アミノフェノ

7

キシ) フェニル] スルホンなどの芳香族ジアミン1モルと無水マレイン酸2モルとを反応させて得られた可溶性のビスマレイミドを好適に挙げることができる。

【0030】また、ビスフェニルテトラカルボン酸類等のテトラカルボン酸成分を過剰の前記ジアミン成分と反応させて得られた両末端にアミノ基を有するイミドオリゴ*



(ただし、式中で、Aはジアミン成分に基づく2価の残基であり、Rはテトラカルボン酸成分に基づく4価の残基である。又、mは1~10、特に1~5程度である。)

【0032】また、この発明の耐熱性の接着剤において使用できるビスマレイミドとしては三井東圧化学(株)製の『ビスマレイミド』、味の素(株)製の『ビスマレイミド樹脂(ATU-BMI樹脂)』、日本ポリイミド(株)製の『ケルイミド(NE20200)』、テクノヘミー社製の『コンピミド353』などのマレイミド樹脂も好適に挙げることができる。

【0033】この発明の耐熱性の接着剤において使用されるエポキシ基を有するエポキシ化合物としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、グリシジルエーテル型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、グリシジリアミン型エポキシ樹脂などの『1個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物』を挙げることができ、前述の各種のエポキシ樹脂を複数併用することもできる。この発明では、エポキシ樹脂は、融点が90℃以下、特に0~80℃程度であるもの、あるいは、30℃以下の温度で液状であるものが特に好ましい。

【0034】また、この発明の耐熱性の接着剤においては、前述のエポキシ化合物(樹脂)の適当な硬化剤、硬化促進剤などが少量添加されていてもよい。前記のエポキシ化合物の硬化剤、硬化促進剤としては、イミダール類、第3級アミン類、フェノール類、トリフェニルフォスフィン類、ジシアンジアミド類、ヒドラジン類、芳香族ジアミン類、有機過酸化化物などを挙げることができる。

【0035】前記のエポキシ硬化剤は、その使用割合を適宜決めることができるが、エポキシ樹脂100重量部に対して0.01~60重量部、特に0.03~50重量部程度使用することことが好ましい。

【0036】この発明の耐熱性樹脂接着剤としては、特に、(a-1)前記のビスフェニルテトラカルボン酸類を主成分とする芳香族テトラカルボン酸成分と、前述の一般式Iで示されるジアミノポリシロキサン20~80モル%及び芳香族ジアミン20~80モル%からなる芳香

8

*マーに、さらに無水マレイン酸を反応させて得られた下記的一般式(II)で示されるビスマレイミド化合物も好適に上げることができる。

【0031】

【化3】

族ジアミン成分とから得られた可溶性のポリマーであって、フィルムに形成した場合に弾性率が150kg/mm²以下、特に好ましくは0.5~100kg/mm²であって、さらに、そのフィルムの軟化温度が5℃以上、特に5~250℃程度であるポリイミドシロキサン、

【0037】(b-1)ビスマレイミド樹脂5~50重量部、特に5~30重量部、(c-1)エポキシ基を有するエポキシ化合物50~200重量部、好ましくは55~150重量部、および、(d-1)エポキシ硬化剤がエポキシ化合物100重量部に対して0.01~60重量部、特に0.03~50重量部が樹脂成分としてとして含有されている耐熱性樹脂接着剤が、金属箔と耐熱性フィルムとを比較的低い接着温度で接着させることができると共に、接着剤層として加熱硬化された後にもかなり柔軟性を有しているのが好適である。

【0038】すなわち、前記の最適な耐熱性接着剤は、前述の種々の優れた点を有していると共に、厚さ5~150μm程度の柔軟な耐熱性樹脂フィルムと銅箔、アルミニウム箔などの金属箔とがこの接着剤層を介して接合して得られた金属箔張合わせ材料(フレキシブル銅張り板)をエッチング処理して配線基板とした場合に、接着操作において加熱硬化された接着剤層が極めて柔軟であって、その配線基板が極めて激しいカールを生じることがないのである。

【0039】この発明の耐熱性の接着剤は、前記ポリイミドシロキサンと、ビスマレイミド樹脂と、エポキシ化合物と、エポキシ硬化剤とからなる特定の組成比の樹脂成分が主成分として(特に90重量%以上、さらに好ましくは95~100重量%程度)含有されている耐熱性の接着剤であればよいが、前記全樹脂成分が、適当な有機極性溶媒中に、特に3~50重量%、さらに好ましくは5~40重量%の濃度で、均一に溶解されている耐熱性の接着剤の溶液組成物であってもよい。

【0040】前記の耐熱性の接着剤の溶液組成物は、その溶液粘度(30℃)が、約0.1~10000ポイズ、特に0.2~5000ポイズ、さらに好ましくは1~1000ポイズ程度であることが好ましい。また、前記溶液組成物は、二酸化ケイ素(例えば、日本アエロジル社製の『アエロジル200』)等の微細な無機充填剤

が配合されていてもよい。

【0041】なお、この発明の耐熱性の接着剤は、未硬化の樹脂成分のみの組成物の軟化点（熱板上で軟化が開始する温度）が、150℃以下、特に120℃以下、さらに好ましくは0～100℃程度であることが好ましい。この発明の耐熱性の接着剤は、100～350℃、さらに好ましくは120～300℃（特に140～250℃）の硬化温度に加熱することによって熱硬化することができるものであることが好ましい。

【0042】また、この発明の耐熱性の接着剤は、樹脂成分として、フェノール樹脂などの他の熱硬化性樹脂などが少ない割合で含有されていてもよい。

【0043】前記の耐熱性の接着剤の溶液組成物を調製する際に使用される有機極性溶媒は、前述のポリイミドシロキサンに製造に使用される有機極性溶媒をそのまま使用することができ、例えば、ジオキサン、テトラヒドロフランなどの酸素原子を分子内に有する有機極性溶媒を好適に使用することができる。

【0044】この発明の耐熱性の接着剤は、前述の樹脂成分の全てが有機極性溶媒に均一に溶解されている耐熱性の接着剤の溶液組成物を、適当な金属箔、芳香族ポリイミドフィルムなどの耐熱性フィルム面、または、ポリエステルやポリエチレンなどの熱可塑性樹脂性のフィルム面に塗布し、その塗布層を80～200℃の温度で20秒～100分間乾燥することによって、溶媒が1重量%以下にまで除去された（好ましくは溶媒残存割合が特に0.5重量%以下である）未硬化状態の耐熱性の接着剤の薄膜（厚さが約1～200μmであるドライフィルム又はシート）を形成することができる。

【0045】前述のようにして製造された未硬化の耐熱性の接着剤の薄膜は、好適な柔軟性を有しており、紙管などに巻きつけたり、また、打ち抜き法などの穴開け加工をすることもでき、さらに、例えば、前記の耐熱性又*

$$\text{対数粘度}(\eta_{inh}) = \frac{\ln(\text{溶液粘度} / \text{溶媒粘度})}{\text{溶液の濃度}}$$

【0050】ポリイミドシロキサンフィルムの軟化温度は、粘弾性試験における粘弾性ピークの $T_{\alpha\delta}$ （高温側）より求めた値である。

【0051】また、接着強度は、インテスコ社製の引張り試験機を用いて、剥離速度50mm/分で90°（T型）剥離試験を行って測定した結果である。

【0052】さらに、耐熱性の接着剤を使用して銅張り基板を形成し、その銅箔をエッチング処理して除去した後の配線板のカール性を示す曲率半径は、JIS規格C5012に示された計算式【曲率半径（mm）＝ $L^2 / 8h$ （L：試料長さ、h：そり高さ）】で算出された値である。

【0053】〔イミドシロキサンオリゴマーの製造〕
参考例1

*は熱可塑性フィルム上に未硬化の耐熱性接着剤の薄層が形成されている積層シートと、転写先用の金属箔または耐熱性フィルムなどを重ね合わせて、約20～200℃温度に加熱された一対のロール（ラミネートロール）間を通すことによって、転写先用の金属箔又は耐熱性フィルム上に転写することも可能である。

【0046】この発明の耐熱性の接着剤を使用して耐熱性フィルムと金属箔等とを接合させて銅張基板などの積層体を形成するには、例えば、前述のように形成された薄膜状の耐熱性接着剤層を介して、耐熱性フィルムと金属箔とを、80～200℃、特に120～180℃の温度で、加圧下に、ラミネート（張り合わせ）して、さらに、そのラミネートされたものを、約160～350℃、特に180～280℃の温度で、30分間～40時間、特に1～30時間加熱して、前記耐熱性の接着剤層を加熱硬化させることによって、前述の積層体を何らの支障もなく容易に連続的に製造することができる。

【0047】この発明の耐熱性の接着剤は、芳香族ポリイミドフィルム、ポリアミドフィルム、ポリエーテルエーテルケトン、PEEKフィルム、ポリエーテルスルホンフィルムなどの耐熱性フィルムと、銅箔などの適当な金属箔と接合するために好適に使用することができる。

【0048】

【実施例】以下、実施例などを示し、この発明をさらに詳しく説明する。以下の実施例等において、対数粘度（ η ）は、樹脂成分濃度が0.5g/100ミリリットル溶媒となるように、芳香族ポリイミドまたはイミドオリゴマーを、N-メチル-2-ピロリドンに均一に溶解して樹脂溶液を調製し、その溶液の溶液粘度および溶媒のみの溶液粘度を30℃で測定して下記の計算式で算出された値である。

【0049】

【式1】

$$\text{対数粘度}(\eta_{inh}) = \frac{\ln(\text{溶液粘度} / \text{溶媒粘度})}{\text{溶液の濃度}}$$

容量500ミリリットルのガラス製フラスコに、(a) 2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(a-BPDA) 0.054 モル、(b) ω , ω' -ビス(3-アミノプロピル)ポリジメチルシロキサン（信越シリコン（株）製、X-22-161AS、n:9) 0.027モル、および、(c) N-メチル-2-ピロリドン(NMP) 160gを仕込み、窒素気流中、50℃で2時間攪拌して、アミック酸オリゴマーを生成させ、次いで、その反応液を約200℃に昇温してその温度で3時間攪拌して末端に無水基を有するイミドシロキサンオリゴマー(A-1成分、平均重合度:1)を生成させた。

【0054】参考例2～3

第1表に示す量のa-BPDA、ジアミノポリシロキサ

ン (X-22-161AS) およびNMPをそれぞれ使用したほかは、参考例1と同様にして末端に無水基を有するイミドシロキサンオリゴマー (A-2、平均重合度：2、および、A-3、平均重合度：6) をそれぞれ製造した。

【0055】 [イミドオリゴマーの製造]

参考例4

容量500ミリリットルのガラス製フラスコに、

(a) 2, 3, 3', 4, -ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (a-BPDA) 0.035 モル

(b) 2, 2-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] プロパン (BAPP) 0.070モル、および、

(c) N-メチル-2-ピロリドン (NMP) 155 *

* g

を仕込み、窒素気流中50℃で2時間攪拌してアミック酸オリゴマーを生成させ、次いで、その反応液を約200℃に昇温してその温度で3時間攪拌して末端に無水基を有するイミドオリゴマー (B-1成分、平均重合度：1) を生成させた。

【0056】 参考例5～7

第1表に示す量のa-BPDA、BAPPおよびNMPをそれぞれ使用したほかは、参考例4と同様にして末端にアミノ基を有するイミドオリゴマーB-2 (平均重合度：2)、B-3 (平均重合度：5) およびB-4 (平均重合度：10) をそれぞれ製造した。

【0057】

【表1】

第1表

参考例 ;略号	酸成分	ジアミン成分		溶媒
	a-BPDA (モル)	X-22-161 (モル)	BAPP (モル)	NMP (g)
1;A-1	0.054	0.027	—	160
2;A-2	0.045	0.030	—	160
3;A-3	0.042	0.036	—	175
4;B-1	0.035	—	0.070	155
5;B-2	0.044	—	0.066	160
6;B-3	0.054	—	0.063	165
7;B-4	0.055	—	0.060	165

【0058】 [ポリイミドシロキサンの製造]

参考例8

参考例2で製造したイミドシロキサンオリゴマー (A-2成分) 14.14g (0.0055モル) の20重量%NMP溶液、及び、参考例6で製造したイミドオリゴマー (B-3成分) 24.33g (0.0055モル) の20重量%のNMP溶液を容量500ミリリットルのガラス製フラスコに仕込み、窒素気流中、50℃で1時間攪拌してポリアミック酸ブロックポリマーを生成させ、次いで、その反応液を200℃に昇温して、その温度で3時間攪拌してポリイミドシロキサン (ブロックポリマー) を生成させた。前記ポリイミドシロキサンは、イミド化率が95%以上であり、対数粘度が0.49であった。

【0059】 参考例9～12

前述の参考例1～7で製造された各オリゴマーを第2表

に示すような量および反応条件で使用したほかは参考例8と同様にして、ポリイミドシロキサン (ブロックポリマー) をそれぞれ製造した。製造された各ポリイミドシロキサンの対数粘度、フィルムに形成した際の弾性率および軟化温度を第2表に示す。

【0060】 参考例13

容量500ミリリットルのガラス製フラスコに、

(a) a-BPDA：0.054モル

(b) ジアミノポリシロキサン (信越シリコン (株)

製、X-22-161AS)：0.012モル

(c) BAPP：0.042モル、および、

(d) NMP：175gを

仕込んだ後、窒素気流中、50℃で2時間攪拌してアミック酸オリゴマーを生成させ、次いでその反応液を約200℃に昇温して、その温度で3時間攪拌してポリイミドシロキサン (ランダムポリマー、対数粘度：0.5

9、シロキサン単位の含有率：22.2モル％）を生成させた。それらのポリイミドシロキサンの物性を第2表に示す。

【0061】参考例14

容量500ミリリットルのガラス製フラスコに、

(a) a-BPDA：0.048モル

(b) ジアミノポリシロキサン（信越シリコン（株）

製、X-22-161AS）：0.016モル

(c) BAPP：0.032モル、および、

(d) NMP：165g

*10

第2表

参考例	A成分		B成分		ポリイミドシロキサン溶液		ポリイミドシロキサンのブロックの種類の略号	ポリイミドシロキサンフィルム		
	種類	使用量 (モル)	種類	使用量 (モル)	ポリマーの 対数粘度	シロキサン単 位の含有率 (モル％)		厚み μm	弾性率 kg/mm ²	軟化温度
8	A-2	0.0055	B-3	0.0055	0.49	22.22	X ₁ -Y ₆	25	125	235
9	A-3	0.0025	B-4	0.0025	0.45	33.33	X ₆ -Y ₁₀	25	35	160
10	A-1	0.015	B-1	0.015	0.46	33.33	X ₀ -Y ₀	25	70	170
11	A-2	0.01	B-2	0.01	0.48	40.00	X ₁ -Y ₁	25	60	185
12	A-3	0.0033	B-3	0.0033	0.55	46.20	X ₆ -Y ₆	25	20	110
13	全酸成分と全ジアミン成分との共重合		全酸成分と全ジアミン成分との共重合		0.59	22.22	X ₁ -Y ₆	25	130	205
14	全酸成分と全ジアミン成分との共重合		全酸成分と全ジアミン成分との共重合		0.56	33.33	X ₀ -Y ₀	25	75	200

注) ポリマー中のシロキサン単位含有率＝ $\frac{\text{ジアミノシロキサン使用量}}{\text{全ジアミン化合物使用量}} \times 100$ (モル％)

*を仕込んだ後、窒素気流中、50℃で2時間攪拌してアミック酸オリゴマーを生成させ、次いでその反応液を約200℃に昇温して、その温度で3時間攪拌してポリイミドシロキサン（ランダムポリマー、対数粘度：0.56、シロキサン単位の含有率：33.3モル％）を生成させた。それらのポリイミドシロキサンの物性を第2表に示す。

【0062】

【表2】

【0063】実施例1

〔耐熱性の接着剤の溶液組成物の調製〕 容量500ミリリットルのガラス製フラスコに、前述の参考例8で製造されたポリイミドシロキサン（ブロックポリマー、A-2-B-3）25g、ビスマレイミド樹脂（テクノヘミ

ー社製、コンビミド353）45g、エポキシ樹脂（油化シェルエポキシ社製、商品名：エビコート152）30g、2-フェニルイミダゾール2.5g、および、ジオキサン185gを仕込み、室温（25℃）で、約2時間攪拌して均一な耐熱性の接着剤の溶液組成物（25℃

15

の粘度：7ポイズ）を調製した。この溶液組成物は、室温に1週間放置しても均一な溶液の状態（粘度）を保持していた。

【0064】〔耐熱性の接着剤による積層体の製造〕前述の耐熱性接着剤の溶液組成物をポリイミドフィルム（宇部興産（株）製、商品名：UPILEX-Sタイプ、厚さ75 μ m）上にドクターブレードで125 μ mの厚さで塗布し、次いで、その塗布層を50℃で30分間、100℃で30分間、加熱して乾燥し、ポリイミドフィルム上に厚さ約20 μ mの耐熱性の接着剤層（未硬化の乾燥された層、軟化点：60℃）を形成した。

【0065】この耐熱性の接着剤層を有するポリイミドフィルムと銅箔（35 μ m）とを重ね合わせて130℃に加熱したラミネートロール間で圧力を加えながら通過させることにより圧着し、この圧着した積層体を100℃で1時間、120℃で1時間、180℃で1時間、200℃で1時間、さらに、220℃で5時間、窒素気流中で加熱処理して、耐熱性の接着剤層を硬化させ、積層体を製造した。得られた積層体について、接着強度を測

16

定し、その結果を第3表に示す。

【0066】実施例2～9

第3表に示すような各参考例9～12で製造されたポリイミドシロキサン（ブロック）を使用し、各成分の組成を第3表に示すようにしたほかは、実施例1と同様にして、耐熱性の接着剤の溶液組成物をそれぞれ調製した。前記の各溶液組成物を使用したほかは、実施例1と同様にして、積層体をそれぞれ製造した。その積層体の性能を第3表に示す。

10 【0067】実施例10～11

参考例13及び14で製造されたポリイミドシロキサン（ランダム）を使用し、各成分の組成を第3表に示すようにしたほかは、実施例1と同様にして、耐熱性の接着剤の溶液組成物をそれぞれ調製した。前記の各溶液組成物を使用したほかは、実施例1と同様にして、積層体をそれぞれ製造した。その積層体の性能を第3表に示す。

【0068】

【表3】

第 3 表

実施例	耐熱性の接着剤の溶液組成物										積層体	
	ポリイミドシロキサン			熱硬化性樹脂		エポキシ化合物		溶媒		硬化剤 使用量 (g)	溶液 粘度 ポイズ	接着剤層 軟化点 (°C)
	対数 粘度 参考例	シロキサン 割合 モル%	使用量 g	種類	使用量 g	種類	使用量 g	種類	使用量 (g)			
1	8 0.40	22.22	25	コンビミド353 (テクノヘミー社)	30	エポコート152	30	ジオキサン (000)	185	2.5	7	60 ○
2	8 0.40	22.22	24	ケルイミド(日本 ポリイミド樹脂)	43	エポコート152 テトラッドX	24	"	185	1.0	6	75 △
3	8 0.49	22.22	24	ATU-BMI(味の素)	43	エポコート828	33	"	185	1.0	5	55 ○
4	8 0.49	22.22	33	ビスマレイミド (三井東洋化学製)	38	エポコート152 テトラッドX	21	"	230	1.0	8	80 △
5	9 0.45	33.33	33	ATU-BMI (味の素)	38	エポコート871 テトラッドX	21	"	230	1.0	7	65 ○
6	10 0.46	33.33	33	ATU-BMI (味の素)	38	エポコート871 テトラッドX	21	"	230	1.0	7	60 ○
7	11 0.48	40.00	33	ATU-BMI (味の素)	38	エポコート152 テトラッドX	21	"	230	1.0	6	60 ○
8	12 0.55	46.20	33	ATU-BMI (味の素)	38	エポコート152 テトラッドX	21	"	230	1.0	6	55 ○
9	11 0.48	40.00	55	ケルイミド	5	エポコート152 エポコート871	20	"	200	1.0	9	65 ○
10	13 0.50	22.22	33	ATU-BMI (味の素)	38	エポコート152 テトラッドX	21	"	230	1.0	8	70 ○
11	14 0.56	33.33	33	ATU-BMI (味の素)	38	エポコート152 テトラッドX	21	"	230	1.0	6	55 ○

【0069】第3表において、「30℃の作業性」は、タック性（保護用フィルムとのタック性）、パンチング性、加熱接着時の作業性を総合的に評価したものであり、○は良、△は普通、×は不良を示す。また、第3表において、硬化剤は、2-フェニルイミダゾールである。

【0070】比較例1

参考例8で製造したポリイミドシロキサン33g、ビスマレイミド樹脂（コンビミド353）67g及びジオキサン230gだけを用いた他は実施例1と同様にして耐

熱性の接着剤の溶液組成物を調製した。その溶液組成物を用いたほかは実施例1と同様にしてポリイミドフィルム上に前記溶液組成物を塗布し乾燥して、接着剤層（未硬化の乾燥された接着剤層、厚さ：20μm）を形成した。

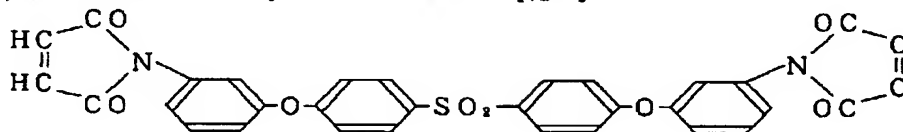
【0071】前記のポリイミドフィルム上に形成された接着剤層は、粘着性が乏しく、ポリイミドフィルム上から簡単に剥がれ、銅箔とラミネートして積層体を製造することは実質的に不可能であった。

【0072】比較例2

19

エポキシ樹脂（エピコート152）40g、ビスマレイミド樹脂（コンビミド353）60g及びジオキサン150gだけを用いた他は実施例1と同様にして耐熱性の接着剤の溶液組成物を調製した。その溶液組成物を用いたほかは実施例1と同様にしてポリイミドフィルム上に前記溶液組成物を塗布し乾燥して、接着剤層（未硬化の乾燥された接着剤層、厚さ：20 μ m）を形成した。前記の接着剤層の形成されたポリイミドフィルムと銅箔とのラミネートを行ったがラミネートの際に接着剤層が流れて積層体を製造することができなかった。

* 10

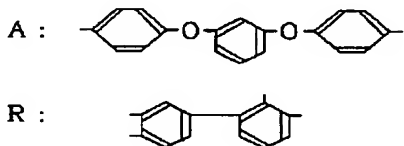


【0075】参考例16

容量500ミリリットルのガラス製フラスコに、a-BPDA 0.1ミリモル、1,3-ビス（4-アミノフェノキシ）ベンゼン（TPE-R）0.2ミリモル、および、N,N-ジメチルアセトアミド（DMAC）240gを仕込んだ後、窒素気流中、約170℃の温度で約3時間攪拌して反応を行いオリゴマーを生成させ、その後、無水マレイン酸0.21ミリモルを仕込み、窒素気流下、約170℃の温度で約3時間攪拌する合成法によって、一般式I Iで示されるビスマレイミドB（但し、一般式I Iにおいて、2価の残基であるAおよび4価の残基であるRは、それぞれ次に示す化学構造を有するものである。）を製造した。

【0076】

【化5】



【0077】実施例12

〔耐熱性の接着剤の溶液組成物の調製〕容量500mlのガラス製フラスコに、前述の参考例8で製造されたポリイミドシロキサン（ブロックポリマー、A-2-B-3）55g、ビスマレイミド樹脂（参考例15で製造し

20

* 【0073】参考例15

容量500ミリリットルのガラス製フラスコに、ビス〔4-（3-アミノフェノキシ）フェニル〕スルホン（3-BAPS）0.1309モル、無水マレイン酸0.27モル、および、N,N-ジメチルアセトアミド（DMAC）280gを仕込んだ後、窒素気流中、約170℃の温度で約3時間攪拌する合成法によって、下記の化学構造式を有するビスマレイミドAを製造した。

【0074】

【化4】

たビスマレイミドA）45g、エポキシ樹脂（油化シェルエポキシ（株）製、商品名：エピコート152、871、および三菱瓦斯化学（株）製、商品名：テトラドール-Xの混合物）40g、2-フェニルイミダゾール（2-PZ）2.0g、および、ジオキサン200gを仕込み、室温（25℃）で、約2時間攪拌して均一な耐熱性の接着剤の溶液組成物（25℃の粘度：12ポイズ）を調製した。この溶液組成物は、室温に1週間放置しても均一な溶液の状態（粘度）を保持していた。

【0078】〔耐熱性の接着剤による積層体の製造〕前記の耐熱性の接着剤の溶液組成物を用いたほかは、実施例1と同様にして、積層体を製造した。その積層体の性能を第4表に示す。

【0079】実施例13～22および比較例3

第4表に示すような各参考例8～14で製造されたポリイミドシロキサン（ブロック）、参考例15～16で製造されたビスマレイミドA及びBなどの第4表に示すビスマレイミド化合物、および、第4表に示すエポキシ樹脂を使用し、各成分の組成を第4表に示すようにしたほかは、実施例12と同様にして、耐熱性の接着剤の溶液組成物をそれぞれ調製した。前記の各溶液組成物を使用したほかは、実施例12と同様にして、積層体をそれぞれ製造した。その積層体の性能を第4表に示す。

【0080】

【表4】

第4表

耐熱性の接着剤の溶液組成物															積層体		エッチング フィルム	
ポリイミドジロキサン				熱硬化性樹脂		エポキシ化合物		溶媒		硬化剤 使用量 (g)	溶液 粘度 ポイズ	接着層の接着性 (kg/cm ²)		厚さ μm	曲率 半径 mm			
参考 例	溶液 粘度	ジロキサン 単位 モル%	使用 量 g	種類	使用 量 g	種類	使用 量 g	種類	使用 量 g			25℃	180℃					
実施例12	8	0.49	22.22	55	ビスマレイミドA (参考例15)	5		5	エポコート152 " 871 テトラッドX	200	12	2.20	0.90	21	110			
実施例13	9	0.49	33.33	55	ビスマレイミドA	5	"	40	"	200	10	1.80	0.60	21	300			
実施例14	10	0.49	33.33	55	ビスマレイミドA	5	"	40	"	200	10	1.90	0.70	21	130			
実施例15	11	0.49	40.00	55	ビスマレイミドA	5	"	40	"	200	25	8	2.00	0.60	20	150		
実施例16	12	0.45	46.20	55	ビスマレイミドA	5	"	40	"	200	26	8	1.70	0.60	20	400		
実施例17	13	0.59	22.22	55	ビスマレイミドA	5	"	40	"	200	10	10	2.00	0.85	21	100		
実施例18	14	0.56	33.33	55	ビスマレイミドA	5	"	40	"	200	10	10	1.80	0.70	21	110		
実施例19	11	0.46	40.00	55	ケルイミドNE20200 (日本ポリイミド社)	5	エポコート152 IPU-22G	40	"	200	10	10	1.25	0.50	21	110		
実施例20	12	0.48	46.20	50	ビスマレイミドB (参考例16)	10	エポコート152 テトラッドX IPU-22G	40	"	200	12	1.50	0.50	20	250			
実施例21	12	0.55	46.20	50	ビスマレイミド (三井東圧化学株)	10	"	40	"	200	10	1.80	0.60	21	105			
実施例22	11	0.48	40.00	50	ATU-BMI(味の素)	10	"	40	"	200	26	12	1.55	0.65	21	110		
比較例3	13	0.59	22.22	50	ビスマレイミド (三井東圧化学株)	15	エポコート828 エポコート871 IPU-22G	40	"	200	20	8	1.40	0.80	18	35		

【0081】第4表において、硬化剤は、実施例12～14、17～19及び比較例3は、2-フェニルイミダゾール(2-PZ)をそれぞれの使用量で使用した。実施例15及び20は、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン(DDM)を25g使用し、実施例16及び21は、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン(DDS)を26g使用し、さらに、実施例21は、ノボラックを20g使用した。なお実施例20は、2-PZ 1.0gも併用した。

【0082】

【本発明の作用効果】この発明の耐熱性の接着剤は、その溶液組成物を支持フィルム上に塗布し比較的低温で乾燥することによって、未硬化で薄層状態の耐熱性の接着剤層を容易に形成することができ、しかも、その薄層の耐熱性の接着剤層が充分な柔軟性を有しており、しかも、その支持フィルム上の薄層の耐熱性接着剤層が、穴開け加工を受けても何ら支障がなく、また、他の耐熱性の支持フィルム上へ適当な温度で転写することも可能であり、そして、耐熱性フィルムと銅箔とのラミネート50を比較的低温で実施することができる作業性のよいもの

23

である。

【0083】さらに、この発明の耐熱性の接着剤は、加熱硬化された後でも、耐熱性、可とう性などに優れてい

24

るので、特にフレキシブル配線基板、TAB用銅張り基板などの接着剤として好適に使用することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 J 183/10	J G H	6939-4 J		
// C 0 8 G 73/10	N T F	9285-4 J		

(72)発明者 船越 勉
大阪府枚方市中宮北町3番10号 宇部興産
株式会社枚方研究所内

(72)発明者 平野 徹治
大阪府枚方市中宮北町3番10号 宇部興産
株式会社枚方研究所内